PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-230054

(43) Date of publication of application: 13.09.1989

(51)Int.CI.

G03G 5/06 CO7D333/22

(21)Application number: 63-055056

(71)Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing:

10.03.1988

(72)Inventor: SUGAWA HIROSHI

TAKAHASHI KAZUKO

TAKASE KAHEI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide sufficient sensitivity to the above photosensitive body and to improve the durability thereof by incorporating a specific quinonoid compd. into the photosensitive layer on a conductive base. CONSTITUTION: The guinonoid compd. expressed by formula I is incorporated into the photosensitive layer on the conductive base. In formula I, X denotes O, S, SO, SO2, Se, Te, N-R, an A ring and C ring are unsubstd. or have ≤4 substituents, a B ring is unsubstd. or has ≤2 substituents; R denotes hydrogen or substituent having 1W12C: (n) denotes integer in the range of 1W5. The production is thereby facilitated and the high sensitivity is obtd.; in addition, the deterioration in the performance is obviated in spite of the iterative use.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

This Page Blank (uspto)

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

19日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開 特許 公報 (A) 平1-230054

®Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成1年(1989)9月13日

G 03 G 5/06 C 07 D 333/22 3 3 0

6906-2H 7822-4C

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

60発明の名称

電子写真感光体

20# 願 昭63-55056

22出 至 昭63(1988) 3月10日

@発 明 者 須 Ш

神奈川県横浜市栄区中野町1071-2

@発 明

子

宮城県仙台市鹿野 3-14-10

@発

平 靐

宮城県仙台市松が丘15-21

の出 顯 人

者

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

HE 理 弁理士 若 林

1. 発明の名称.

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1 導電性支持体上の感光層が一般式(1)により 表示されるキノノイド化合物を含有することを 特徴とする電子写真用感光体。

$$0 \longrightarrow A \longrightarrow C \longrightarrow 0 \qquad (1)$$

(CIT, XHO, S, SO, SO, Se, Te、N-Rを表示し、A珥とC珥は無置換、 または4個以下の屁換基を有し、B環は無置換、 または2個以下の置換基を有し、Rは水索、また は炭素数1~12を有する置換基を表示する。 また、nはl~5の整数を表示する。)

2 一般式(1)のキノノイド化合物においてXが S、N-R、または0である請求項1記載の電子 写真用感光体。

3 一般式(1)のキノノイド化合物においてnが 1~3の整数である請求項1記載の電子写真用 怒光体。

4 一般式(1)のキノノイド化合物においてA環 と C 環がそれぞれ 2 個以上の 置換基を有する 請求 項1記載の電子写真用感光体。

5 一般式(1)のキノノイド化合物においてXが S、またはN-Rであり、nが1~3の整数で あり、かつA環とC環がそれぞれ2個以上の置換 基を有する請求項1記載の電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、電子写真用感光体に関するもので ある。更に詳細には、導電性支持体上の感光層に 気荷発生物質として新規なキノノイド化合物が 含有させられた電子写真用感光体に関する。

〔従来の技術〕

従来、電子写真用感光体の感光材料として、 セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機系 感光材料が広く使用されてきた。しかしながら、

無機系感光材料を使用した感光体の欠点を排除するために有機系感光材料を使用した感光体が、種々検討されてきた。

例えば、一部実用化した有機系感光材料として
2.4.7-トリニトロ-9-フルオレノンと、ポリ-N-ビニルカルバゾールを組合わせて使用したものが
知られている。 しかし、これを利用した感光体
は感度が低く、また、耐久性においても満足な

するジスアゾ顔料を使用する感光体(特開昭 54 -17733)などが提供されている。

しかし、これらの電子写真用感光体も要求性能を充分に満足させ得るものではなく、更に優れた 感光体の開発が望まれている。

[発明が解決しようとする課題]

発明者らが与えられた課題は、充分な感度を 有し、かつ耐久性良好な電子写真用感光体を提供 することであり、これに使用する新規な有機電荷 発生物質を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

発明者らは上記の課題解決のために鋭意研究し 検討し、その結果、一般式 (1)

を以て表示される新規なキノノイド化合物が電子 写真用感光体の電荷発生物質として優れたもので あることを見出して、この発明を完成し得た。 ものではなかった。

近年、上記のような欠点を改良するために開発された感光体中、電荷発生機能と電荷輸送機能を別個の物質に分担させた機能分離型感光体が注目されている。 この機能分離型感光体においてはそれぞれの機能を有する物質を広い範囲のものから選択して、組合せることができるために、高感度・高耐久性の感光体の製造が可能である。

このような機能分離型の感光体に使用する電荷 発生物質として、多くの物質が提案されている。

就中、有機質の染料、あるいは顔料を電荷発生物質として使用した感光体が、近年特に注目されている。 例えば、スチリルスチルベン骨格を育するジスアゾ顔料使用の感光体(特開昭 53-133445)、カルバゾール骨格を育するジスアゾ顔料使用の感光体(特開昭 53-132347)、ジスチリルカルバゾール骨格を有するジスアゾ顔料使用の感光体(特開昭 54-14967)、ピススチルベン骨格を有

即ち、この発明は導電性支持体上の感光層に 一般式 (1)

を以て表示されるキノノイド化合物を含有させる ことを特徴とする電子写真用感光体である。

この発明に使用するキノノイド化合物は、一般式 (1)で表示される化合物であり、A環、B環およびC環を含有する骨格から成り立っている。

まず、A環、B環およびC環の散換基について 説明する。 A環とC環は無置換、または4個 以下の置換基を有し、B環は無置換、または2個 以下の置換基を有するが、その置換基は、色素の 溶解性、結晶性、安定性、吸収波長範囲、製験性 が考慮されて適当するものが適宜に選択される。

一般的には、化合物の安定性と、合成の容易性が考慮されて、A環とC環は、それぞれ2個以上の健康基を有することがより好ましい。

次に、A環、B環およびC環の電換基の種類は 前記の効果を考慮して、それぞれ選択されるが、

一般に、水素、ハロゲン、アルキル基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、エステル基、アミド基、カルボニル基、アリール基、アリル基などである。 前記以外の世換基を以て、世換されたキノノイド化合物も、この発明の範囲内に包含されることは勿論である。

A環、B環およびC環の各環が2個以上の置換 基で置換されている場合において、下記に表示 したように、環状に置換されていてもよい。

$$0 \longrightarrow A, C \longrightarrow B \longrightarrow B$$

n=3 の化合物 (4) は、それぞれ、次の通りである。

n = 1

$$0 \xrightarrow{(R)_m} (R)_1 (R)_m$$

n = 2

$$0 \xrightarrow{(R)_{\mathfrak{M}}} (R)_{1} \xrightarrow{(R)_{\mathfrak{M}}} 0 \qquad (3)$$

 $\vec{n} = 3$

$$0 = \begin{pmatrix} (R)_{11} & (R)_{11} & (R)_{12} & (R)_{13} & (R)_{14} & (R)$$

(ただし、1、mは置換基数を示す。)

それぞれ溶液中で、n = 1 の場合、 500~650nm 付近に、n = 2 の場合、 650~750nm 付近に、n = 3 の場合、 750~850nm 付近に.a max があり、

しかも、それぞれの骨格は吸光係数が非常に

(3) A環、B環およびC環が各種配換基を以て配換されている場合、置換基の種類は異なっていてもまたは同一であってもよく、かつB環の数が2個以上の場合、それぞれのB環の置換基の種類は同じであっても、また異なっていてもよい。

次に、B環について説明する。 B環のヘテロ原子Xは、O、S、SO、SO。、Se、Te、N-Rであるが、合成の容易性と、安定性が考慮されて任意に選択されるが、S、N-R、Oであることがより好ましい。 ただし、N-RのRは水素、または炭素数 1~12の価格基である。

また、B環の繰り返し数は一般にはn=1~5であるが、この繰り返し数は、キノノイド化合物の吸収波長範囲と密接な関係があり、この電子写真用感光体を搭載する複写機などの光源との関係が考慮され任意に選択される。

より好ましい繰り返し数は n = 1 ~ 3 である。 例えば、一般式 (1) のキノノイド化合物に おいて X を S を以て代表させて説明するならば、 n = 1 の化合物 (2) 、 n = 2 の化合物 (3) 、

大きく、電子写真用感光体の電荷発生物質として 優れたものであった。

なお、この発明において使用するキノノイド 化合物の合成は、例えば、下記合成経路に従って 行うことができる

$$I \longrightarrow OH \longrightarrow I \longrightarrow OSIMes \longrightarrow S \longrightarrow OSIMes$$

$$\longrightarrow S \longrightarrow OH \longrightarrow O \longrightarrow S \longrightarrow S \longrightarrow OSIMes$$

$$+: tert \mathcal{I} \neq \mathcal{N} \stackrel{\times}{=}$$

この発明の電子写真用感光体は、このような一般式(1)を以て表示されるキノノイド化合物を電荷発生物質として導電性支持体上の感光層に含有させて構成されるものである。 このような感光体の代表的構成は、例えば、第1図と第2図に示される。

即ち、第1図の感光体は、導電性支持体1上に 電荷発生物質2と電荷輸送物質3をバインダー中 (4)

に分散させた分散型の感光体であり、第2図の 感光体は、導電性支持体1上に電荷発生物質を パインダー中に分散させた電荷発生層6と、電荷 輸送物質をパインダー中に分散させた電荷輸送層 5からなる積層型の感光体である。

また、この他に電荷発生層と電荷輸送層を逆にしたもの、感光層と導電性支持体との間に中間層を設けたものなどがある。

第2図の感光体において、像露光された光が 電荷輸送層を透過し、電荷発生層において、電荷 発生物質が電荷を発生する。生成した電荷は電荷 輸送層に注入され、電荷輸送物質が輸送を行う。

この発明の電子写真用感光体は、一般式(1)のキノノイド化合物の他にも、導電性支持体、バインダー、電荷輸送物質などを含有して構成され、感光体の他の構成要素は、感光体の構成要素としての機能を果すものであるならば、特に限定されることはなく使用可能である。

即ち、この発明の感光体において使用される 導電性支持体としては、アルミニウム、鋼、亜鉛

誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、アミノ 置換カルコン誘導体、トリアリールアミン誘導体 、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体などの 正孔を輸送し易い電子供与性物質が挙げられる。

例えば、9-エチルカルバゾール-3- アルデヒド-1- メチル-1- フェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3- アルデヒド-1- ベンジル-1-フェニルヒドラゾン、8-エチルカルバゾール-3- アルデヒド-1.1- ジフェニルヒドラゾン、4-ジースチレン- 8- アルデヒド-1- メチルー1- フェニルヒドラゾン、4-メトキシナフタレン-1- アルデヒド-1- ベンジル-1- フェニルヒドラゾン、2.4-ジメトキシベンズアルデヒド-1- ベンジル-1- フェニルヒドラゾン、2.4-ジメトキシベンズアルデヒド-1- ベンジル-1- フェニルヒドラゾン、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1.1- ジフェニルヒドラゾン、4-メトキシ、フェニルヒドラゾン、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド-1-

などの金属板、ポリエステルその他プラスチックシート、またはプラスチックフィルムに、アルミニウム、SnO₂などの導電材料を蒸着したもの、あるいは導電処理した紙などが使用される。

バインダーとしては、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリーN-ビニルカルバゾールなどのビニル重合体、あるいはポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーホネート樹脂などの縮合樹脂などが使用されるが、絶縁性がよく支持体に対する密着性が良好な樹脂のいずれもが使用可能である。

電荷輸送物質は、一般に、正孔輸送物質と電子 輸送物質の二種類に分類されるが、この発明の 感光体には両者ともに使用可能である。電荷輸送 物質として、トリニトロフルオレノン、あるいは テトラニトロフルオレノンなどの電子を輸送は ラニトロフルオレノンなどの電子を輸送 リールに代表されるような複素環化合物を含 する重合体、トリアソール誘導体、オキサジア ソール誘導体、イミダゾール誘導体、ピラソリン

ベンジル-1- フェニルヒドラゾン、4-ジベンジル アミノベンズアルデヒド-1.1- ジフェニルヒドラ ソン、1.1-ピス(4-ラベンラルアミノフェニル) プロパン、トリス(4-ジエチルアミノフェニル) メタン、 2.2'-シメチル-4.4'-ピス(シエチル アミノ)-トリフェニルメタン、 9-(4-ジエチル アミノスチリル) アントラセン、9-ブロム-10-(4- ラエチルアミノスチリル) アントラセン、 9-(4-ジメチルアミノベンジリデン) フルオレン 3-(9-フルオレニリデン)-9-エチルカルパゾー ル、1,2-ピス(4-ジエチルアミノスチリル)ベン ゼン、1,2-ビス(2,4-ジメトキシスチリル)ベン ゼン、3-スチリル-9- エチルカルパソール、 3 ~(4-メトキシスチリル)-9-エチルカルパソール、 4-シフェニルアミノスチルベン、4-シベンジル アミノスチルベン、4-ジトリルアミノスチルベン 、 1-(4-ジフェニルアミノスチリル) ナフタレン 1-(4-ジエチルアミノスチリル) ナフタレン、 4'-ジフェニルアミノ- α- フェニルスチルベン 4'-メチルフェニルアミノ- α- フェニルスチ

(5)

ルベン、1-7ェニル-3-(4-9エチルアミノスチリル)-5-(4-9エチルアミノフェニル) ピラソリン、1-7ェニル-3-(4-9メチルアミノスチリル)-5-(4-9メチルアミノフェニル) ピラソリン、9-[3-(4-9エチルアミノフェニル)-2-プロペニリデン]-9H-キサンテンなどがある。

この他の正孔輸送物質としては、例えば、2.5-ビス (4-ジエチルアミノフェニル)-1.3.4-オキサジアゾール、2.5-ビス [4-(4- ジエチルアミノスチリル) フェニル]-1.3.4-オキサジアゾール、2-(9- エチルカルバゾリル-3-)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)-1.3.4-オキサジアゾール、2-ビニル-4-(2-クロルフェニル)-5-{4- ジエチルアミノフェニル) オキサゾール、2-(4-ジエチルアミノフェニル) オキサゾール、2-(4-ジエチルアミノフェニル)-4-フェニルオキサゾール、ポリーN-ビニルカルバゾール、ポリピニルピレン、ポリビニルアントラセン、ピレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。

バインダーを溶解させた溶液を塗布し、乾燥することによって電荷輸送層を製作できる。 電荷発生 暦の作製には他の方法も使用できる。 例えばせた 溶液に分散させて が強って がなった でででで、変化が でいる。 塗布方法は 通常の手段、例えば ドクタープレード、ディッピング、ワイヤーバーなどで行う。

感光層の厚さは、感光体の種類によりそれぞれ 最適範囲は異なる。 例えば、第1個に示される 感光体では、好ましくは3~50μ、更に好ましく は5~30μである。

また、第2図に示したような感光体では、電荷発生層6の厚さは、好ましくは 0.01~5 μ、更に好ましくは 0.05~2 μである。この厚さが 0.01 μ未満であっては、電荷の発生が充分でなく、また5 μを超える場合は、残留電位が高く実用的には好ましくない。 また、電荷輸送層 5 の厚さは好ましくは 3~50 μ、更に好ましくは 5~30 μで

電子輸送物質としては、例えば、クロルアニル、プロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキンジメタン、2.4.7-トリニトロ-9-フルオレノン、2.4.5.7-テトラニトロ-9-フルオレン、2.4.5.7-テトラニトロキサントン、2.4.8-トリニトロチオキサントン、2.6.8-トリニトロー4K-インデノ[1.2-b] チオフェン-4-オン、1.3.7-トリニトロジベンゾチオフェン-5.5-ジオキサイドなどがある。

これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上が混合されて使用される。

感光層と導電性支持体との間に必要に応じて中間層を設けることができるが、材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコールなどが適当であり、膜厚はIル以下が好ましい。

感光体の作製には、従来より知られた方法を 使用することができる。例えば、積層型感光体で は電荷発生物質を導電性支持体上に真空蒸着して 電荷発生層が得られ、次いで、電荷輸送物質と

あり、この厚さが3μ未満であっては、帯電量が 不充分であり、50μを超える場合は、残留電位が 高く実用的に好ましくない。

一般式(1)で表示されるキノノイド化合物の 感光層中の含有量は、感光体の種類により異なる が、第1図に示されるような感光体では、感光 4中に好ましくは50重量%以下、更に好まはは 20重量%以下である。また、この層に電荷は 数質を好ましくは10~95重量%、更に好まは 30~90重量%の割合で含有させる。また、第 9 に示されるような感光体では、電 6 中の キノノイド化合物の割合は、好ましくは30重量% 以上、更に好ましくは50重量%以上である。

また、電荷輸送暦 5 中には電荷輸送物質を10~95重量%、好ましくは30~90重量%の比率を以て含有させる。 なお、この暦で電荷輸送物質が10重量%未満であれば、電荷の輸送が殆ど行われず95重量%を超える場合は、感光体の機械的強度が悪く、実用的に好ましくない。

(6)

[発明の効果]

この発明の電子写真用感光体は、一般式 (1) により表示されるキノノイド化合物を、電荷発生物質として使用することにより、その製造が容易であり、高感度であり、かつ反復使用に対しても性能劣化がないという優れた性能を発揮する。

[実施例]

以下、実施例により発明を具体的に説明するが この実施例によって発明の範囲は限定されない。 実施例 1

次式 (5) により示される化合物

を真空蒸着させることにより、アルミニウム基板 上に厚さ約 0.5μの電荷発生層を形成させた。 この電荷発生層上に、(6)式により示される

. した。また、光照射10秒後の表面電位 Vio、即ち 残留電位を測定した。

実施例2

前記(6)式の電荷輸送剤の代りに次式(7) に示される化合物、

$$C = CH - C - N$$

(7)式の 4 - シフェニルアミノ-α-フェニルスチルベンを使用したこと以外は実施例 1 と同様に感光体を作製し、Ε%を求めた結果を実施例 1 とともに表 - I に示した。

実施例3

前記 (8) 式の電荷輸送剤の代りに次式 (8) に示される化合物、

9-エチルカルパゾール-3- アルデヒド-1- メチル -1- フェニルヒドラゾン

$$CH = N - N$$

$$CH_3$$

$$C_3H_4$$

1 重量部、ポリカーポネイト樹脂「パンライト K-1300W」(商品名、帝人化成製)1 重量部を、 クロロホルム10重量部に溶解させた溶液を、ワイ ヤーパーを使用して塗布し、80℃にて30分間乾燥 して厚さ約20μの電荷輸送層を形成させて第2図 に示される構成の積層型感光体を作製した。

静電複写紙試験装置(川口電機製EPA-8100型)を使用して感光体を印加電圧 - 6 KVのコロナ放電により帯電させ、そのときの表面電位 V。を測定し、2 秒間時所に放置しそのときの表面電位 V2を測定し、続いて、感光体の表面照度が 5 lux となる状態下にハロゲンランプ(色温度 2856° K)よりの光を照射して、表面電位が V2 の光になる時間を測定し、半減露光量 E ½ (lux・sec)を計算

プロペニリデン]-9H-キサンテンを使用したこと 以外は実施例 1 と同様に感光体を作製し、E½を 求めた結果を実施例 1 とともに表ー I に示した。 事施例 4

前記(5)式の電荷発生剤としての代りに次式(9)で示される化合物を使用し、

電荷輸送剤として実施例3に使用した(8)式の 化合物を使用したこと以外は、実施例1と同様に 感光体を作製し、E½を求めた結果を実施例1と ともに表~Ⅰに示した。

実施例5

前記(5) 式の電荷発生剤としての代りに次式 により表示される化合物 (10) を使用し、

電荷輸送剤として実施例1 に使用した化合物 (6)を使用したこと以外は実施例1と同様に感 光体を作製し、E 22を求めた結果を実施例1とと もに表-I に示した。

実施例 6

前記(5)式の電荷発生剤としての代りに次式により表示される化合物(11)を使用し、

電荷輸送剤として実施例1 に使用した化合物(6)を使用したこと以外は、実施例1と同様に感光体を作製し、E 26を求めた結果を実施例1とともに表-I に示した。

電荷輸送剤として次式に示される化合物(14) を、

使用した以外は実施例1と同様に感光体を作製し、E児を求めた結果を実施例1とともに表-I に示した。

実施例7

電荷発生剤として (5) 式が示すものの代りに 次式により表示される化合物 (12) を使用し、

$$0 \xrightarrow{\mathsf{t}-\mathsf{B}\mathsf{u}} 0 \xrightarrow{\mathsf{t}-\mathsf{B}\mathsf{u}} 0$$

$$\mathsf{t}-\mathsf{B}\mathsf{u}$$

$$\mathsf{t}-\mathsf{B}\mathsf{u}$$

$$\mathsf{t}-\mathsf{B}\mathsf{u}$$

(ただし、 t-Bo は -C(CRHs)sを表示。)

電荷輸送剤としては実施例1 に使用した化合物(6)を使用したこと以外は、実施例1と同様に感光体を作製し、E 54を求めた結果を実施例1とともに表-I に示した。

実施例8

電荷発生剤として (5) 式が示すものの代りに 次式により表示される化合物 (13) を使用し、

表一 [

実施例	キノノイド 化 合 物	電荷輸送剤	Yo (V)	Y ₂ (Y)	V12 (V)	E ½ (Lux. sec)
1	(5)	(6)	~970	-932	- 8	2.4
2	(5)	(7)	-1020	-986	- 3	1. 9
3	(5)	(8)	-932	-905	- 5	2.8
4	(ė)	(8)	-850	-783	-12	3.6
5	· (10)	(6)	925	903	- 5	4.1
6	(11)	(6)	988	970 -	- 3	3.2
7	(12)	(6)	750	732	- 1	2. 6
8	(13)	(14)	980	956	- 6	2.1

特開平1-230054 (8)

(8)

以上のように、この発明のキノノイド化合物を 使用した電子写真用感光体は高感度であり、かつ 残留電位が小さく、優れたものである。

また、作製した感光体を市販の複写機に装着し 複写したところ、原稿に忠実であり、再現性がよ い複写画像が得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は電子写真用感光体の構成例を示した断面図である。

なお第1図、第2図において各符号は次の通り である。

1 --- 導電性支持体

4.4' --- 感光層

2 ---電荷発生物質

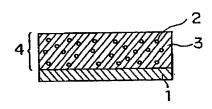
5 ……電荷輸送層

3 --- 電荷輸送物質

6 ……電荷発生層

出 頤 人 三井東圧化学株式会社

第1図



第2図

